Über das Anilin-azo-acetylaceton und seine Abkömmlinge.

Ein Beitrag zur
Kenntnis der „Gemischten Azoverbindungen".

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
einer
hohen naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
vorgelegt
von

Fritz Schlotterbeck
aus
Solothurn (Schweiz).

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Tübingen
Verlag von Franz Pietzcker
1902.

Von der Fakultät angenommen den 26. Februar 1902.

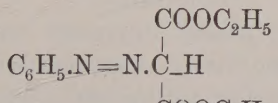
Frau Dr. Martha Steudemann

in dankbarer

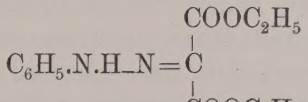
Verehrung.

Einleitung.

Als R. Meyer[1]) vor einer Reihe von Jahren das Produkt, das er bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Natriummalonsäureäther erhielt, näher untersuchte, machte er die überraschende Entdeckung, dass dasselbe identisch war mit der Verbindung, die man erhält, wenn man Phenylhydrazin auf Mesoxalsäureäther einwirken lässt. Es war also nicht, wie man von vornherein annehmen musste, ein Azokörper von der Formel:



entstanden, sondern ein Hydrazon von der Formel:



Mit dieser Entdeckung beginnt eine Reihe von Untersuchungen über die sogenannten „gemischten Azoverbindungen", an denen sich eine ganze Anzahl von Forschern beteiligt haben.

Galt nun obengenannte Reaktion allgemein? Entstehen stets oder überwiegend Hydrazone bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf 1,3 Diketone, oder sind die Reaktionsprodukte doch zum grössten Teil

1) Ber. XXI, 118 u. Ber. XXIV, 1241.

Azokörper? Giebt es gewisse Bedingungen, unter denen entweder die eine oder die andere Form entsteht? Das waren die Fragen, die ihrer Beantwortung harrten, Fragen, die sich deshalb zu sehr schwierigen gestalteten, weil eine grosse Anzahl der Reaktionsprodukte ihren Reaktionen nach sowohl Azo- wie Hydrazocharakter zeigte.

Japp und Klingemann[1]) erbrachten den Beweis, dass die von ihnen aus Diazobenzolchlorid und Methylacetessigester dargestellte „Phenylazopropionsäure" nichts anderes ist, als die von E. Fischer aus Phenylhydrazin und Brenztraubensäure erhaltene Phenylhydrazinbrenztraubensäure. Ferner gelang es ihnen nachzuweisen, dass das sogenannte „Benzolazoaceton"[2]) aufzufassen ist als das Phenylhydrazon des Methylglyoxals[3]), dadurch dass sie die Gruppe $CH_2.COOC_2H_5$ einführten und durch Verseifung und Reduktion zur Anilidoessigsäure gelangten.

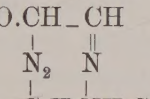
V. Meyer[4]) nimmt nunmehr auch für den von ihm dargestellten Phenylazoacetessigester die Hydrazonformel an, weil er an ihm die acidifizierende Eigenschaft der Phenylazogruppe — die er beim Eintritt derselben in andere organische Verbindungen, wie z. B. beim Phenylazonitromethan, beobachtete — nicht nur vermisst, sondern sogar den sauren Charakter des Acetessigäther aufgehoben findet.

Hingegen glauben Beyer und Claisen[5]) den „einwandfreien Beweis" erbracht zu haben, dass die Kondensationsprodukte von einigen 1,3 Diketonen mit Diazobenzolchlorid wirkliche Benzolazoverbindungen sind. Es sind dies die Benzolazoderivate des Acetessigalde-

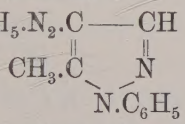
1) Ber. XX b, 2942.
2) v. Richter u. Münzer Ber. XVIIb, 1926.
3) Ber. XXb, 3398.
4) Ber. XXIa, 11.
5) Ber. XXI, 1697.

hyds, des Acetylacetons und des Dibenzoylmethans. Den Beweis für ihre Ansicht erblicken die beiden Forscher darin, dass die genannten Verbindungen sich in Alkali lösen und durch Kohlensäure wieder ausgefällt werden und ferner darin, dass die Einwirkung von Phenylhydrazin zu Pyrazolderivaten führt.

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenylazoacetessigaldehyd gelang es ihnen, einen Körper zu isolieren von der Zusammensetzung:

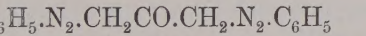


Bei geeigneter Behandlung verliert derselbe ein Molekül Wasser und geht in ein Phenylazopyrazolderivat über von der Formel:



Beim Phenylazoacetylaceton und beim Phenylazodibenzoylmethan führte Phenylhydrazin direkt zu den entsprechenden Pyrazolen.

H. v. Pechmann war durch die oben erwähnten Untersuchungen von Japp und Klingemann veranlasst worden, das von ihm und Jenisch[1]) erhaltene Einwirkungsprodukt von Diazobenzol auf Acetondicarbonsäure, das er als ein Disbenzolazoaceton von der Formel:

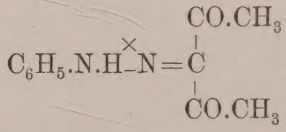


angesprochen hatte, auf seine eventuelle Hydrazonnatur zu prüfen. Da es ihm anscheinend[2]) gelang nachzuweisen, dass diese Verbindung wirklich aufzufassen ist als das Dihydrazon des Mesoxalaldehyds,

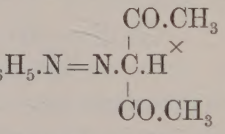
1) Ber. XXIV, 3255.

2) Die Verbindung wurde später als Formazylverbindung charakterisiert.

glaubte er auch bei den von Beyer und Claisen dargestellten „Azokörpern“, dem Phenylazoacetessigaldehyd, Phenylazoacetylaceton und Phenylazodibenzoylmethan, der Ansicht der genannten Forscher entgegen, darauf schliessen zu können, dass dieselben als Hydrazone anzusehen sind. Seine Ansicht fand ihre Bestätigung in der Darstellung einer Benzoyl- und Acetylverbindung des „Benzolazoacetylacetons“ und dem Nachweis von Benzanilid und Acetanilid in den Spaltungsprodukten dieser Körper. Denn ein Benzoyl- oder Acetylprodukt konnte nur entstehen, wenn das „Benzolazo-acetylaceton“ die Zusammensetzung:

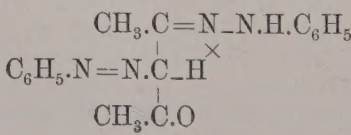


und nicht diejenige von

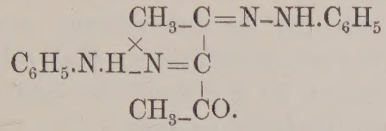


hatte, wenn also das mit ×) versehene Wasserstoffatom am Stickstoff sass und der Körper nicht ein Azokörper sondern ein Hydrazon war.

Auf Grund dieses strikten Beweises glaubte v. Pechmann dem von Beyer und Claisen angezogenen — der Bildung von Pyrazol durch Einwirkung von Phenylhydrazin — eine andere Deutung geben zu können. Beyer und Claisen meinten, eine Pyrazolbildung unter Wasserabspaltung kann nur dann stattfinden, wenn das Zwischenprodukt die Zusammensetzung hat:



nicht aber wenn seine Konstitution anzunehmen ist als:



v. Pechmann hält es dagegen nicht für ausgeschlossen, dass sich das Dihydrazon unter dem Einfluss eines Wasser entziehenden Mittels und bei der herrschenden Tendenz zur Pyrazolbildung in das tautomere Azohydrazon umlagert und gleichzeitig unter Wasserabspaltung Pyrazol liefert. Was die Alkalilöslichkeit des „Benzolazoacetylacetons" anbelangt, so hält er dieselbe mit V. Meyer nicht für entscheidend, da die Möglichkeit vorliegt, dass die Gruppe (_C=N.NH) bei Gegenwart einer genügenden Anzahl negativer Gruppen schwach sauere Eigenschaften entwickelt.

Zu der entgegengesetzten Ansicht, nämlich der, dass die Alkalilöslichkeit doch sehr für die Azonatur eines der hier in Betracht kommenden Körper spreche, kam Bülow[1]) bei Gelegenheit seiner Arbeiten über die Einwirkung von Isodiazosalzen auf Acetessigesterkombinationen. Nach seinen Ausführungen ist es sehr wahrscheinlich, dass der „Benzolazoacetessigester", den V. Meyer für ein Hydrazon angesprochen hatte, ein echter Azokörper ist. Bülow schliesst diese Thatsache aus den färberischen Eigenschaften der Natriumverbindung des Benzol-azoacetessigesters und ihrer völligen Analogie mit bekannten echten Azokombinationen, des indifferenten Verhaltens gegen Benzoylchlorid in alkalischer und der Nichtmethylierbarkeit mittels Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung, sowie aus der Indifferenz des Esters gegen Diazomethan. Dieselben Verhältnisse fand Bülow beim [p. nitranilin-

1) Ber. XXXI, 3122 u. Ber. XXXII, 197.
2) Ber. XXI, 11.

azo-]benzoylaceton[1]) vor, wo er namentlich aus der Leichtigkeit, mit der es ihm gelang, diesen Körper mit Phenylhydrazin zu Pyrazolen und mit Hydroxylamin zu Isoxazolen zu kondensieren, auf das Vorhandensein einer Azogruppe schloss.

Wir sehen also, es haben sich bei der Einwirkung von Diazobenzol auf 1,3 Diketone bisher drei Sorten von Körpern ergeben:

1. solche, die als Hydrazone[2]) aufzufassen sind;
2. solche, die mit grösster Wahrscheinlichkeit als Azokörper zu betrachten sind;
3. solche, die anscheinend die Eigenschaften von Hydrazonen, wie die von Azokörpern zeigen.

Der typischste Vertreter dieser letzten Gruppe ist nun das Anilin-azo-acetylaceton[3]), und es war von grossem Interesse durch eine eingehende Untersuchung festzustellen, ob sich dieser Körper nicht in die Gruppe 1) oder 2) einreihen lasse, oder die Bedingungen zu finden, unter denen er sich das eine Mal wie ein Azokörper, das andere Mal wie ein Hydrazon verhielt. Dies ist der Zweck der vorliegenden Untersuchung.

---

1) Ber. 32, 2637.

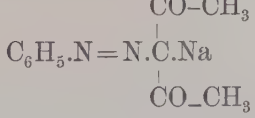
2) Vergl. auch Kühling: Alloxanphenylhydrazon aus Barbitursäure.

3) Anilinazoacetylaceton, nach Bülow's Vorgang so genannt, um anzudeuten, dass die Konstitution des Körpers nicht feststeht.

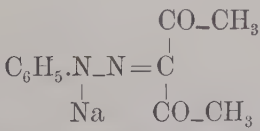
Theoretischer Teil.

Bei dem eigentümlichen Verhalten des Anilinazoacetylaceton, indem es bald wie ein Azokörper, bald wie ein Hydrazon erschien, lag es nahe, zunächst zu versuchen, ob sich nicht vielleicht zwei Isomere finden liessen, von denen das eine ausschliesslich ein Azokörper, das andere ein Hydrazon darstellte. Bei der Darstellung des Anilinazoacetylacetons diese beiden nebeneinander zu finden, erschien von vornherein aussichtslos, denn die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Acetylaceton oder seine Natriumverbindung vollzog sich in neutraler, wie in essigsaurer Lösung so glatt, und das Reaktionsprodukt erschien mit seinen gelben, derben, centimeterlangen Nadeln so einheitlich, dass man nicht gut auf zwei etwa strukturverschiedene Körper schliessen konnte.

Ein anderer Gedankengang bot jedoch mehr Aussicht auf Erfolg. Es war sehr unwahrscheinlich, dass in der Natriumverbindung des Anilin-azoacetylacetons



das Natrium am Stickstoff sitzen würde, also



selbst wenn man mit V. Meyer annehmen wollte, dass

bei genügender Anhäufung von negativen Radikalen der Gruppe

$$-(C{-}NH.N{=}C)-$$

unter Umständen acidifizierende Eigenschaften zukommen können. v. Pechmann war es gelungen, vom Anilin-azoacetylaceton ausgehend zu einem Benzoyl- und Acetylderivat zu gelangen. Versuchte man nun von der Natriumverbindung aus zu acetylieren oder benzoylieren, so war zu erwarten, dass man zu anderen Resultaten kam. Diese Hoffnung verwirklichte sich jedoch nicht, da sich auch auf diese Weise das von v. Pechmann erhaltene Acetylprodukt wieder bildete, kenntlich an Aussehen, Schmelzpunkt und Aufspaltung zu Acetanilid. Es mag diese Erscheinung wohl durch die Unbeständigkeit der Natriumverbindung hervorgerufen sein, die sich, wie spätere Untersuchungen ergaben, schon an der Luft, oder beim Versuch, sie aus Alkohol umzukrystallisieren, zersetzte unter Rückbildung von Anilinazoacetylaceton. Was nun die von v. Pechmann dargestellte Acetylverbindung anbetrifft, so wurde ihre Beweiskraft für die Hydrazonnatur des Anilinazoacetylaceton verschiedentlich bezweifelt, weil sich dieselbe stets nur in geringer Menge erhalten lässt. Nach meinen Erfahrungen ist ihre Gewinnung allerdings mit ziemlichen Schwierigkeiten verknüpft — so darf man beispielsweise nicht mehr als 2 g Ausgangsmaterial anwenden —; es gelang mir jedoch aus 2 gr Anilin-azo-acetylaceton 0.59 gr der Acetylverbindung zu erhalten, eine Ausbeute, die sicher beweiskräftig dafür ist, dass die Hauptmenge des Ausgangsmaterials in Reaktion getreten ist, wenn man bedenkt, wie oft das Reaktionsprodukt umkrystallisiert werden muss, wie nur wenig schwerer löslich in Äther das Acetylprodukt ist[1]), als das Anilin-azo-ace-

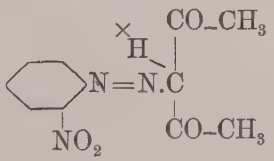
1) cf. experim. Teil.

tylaceton, von dem es durch Auswaschen mit diesem Lösungsmittel getrennt werden muss.

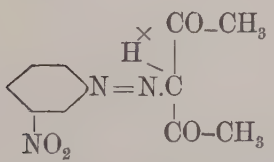
Da es nicht möglich war, von der Natriumverbindung aus wegen ihrer Unbeständigkeit zu zwei Reihen von isomeren Körpern zu gelangen, wurde der Versuch angestellt, den intramolekularen Gleichgewichtszustand im Anilin-azo-acetylacetonmolekül zu verschieben durch Einführung einer negativen Gruppe am Phenylrest, um zu sehen, ob dadurch der Charakter der Stickstoffgruppe verändert wurde.

Gewählt wurde die Nitrogruppe, weil ihre Einführung durch Verwendung von Nitrodiazobenzolchlorid sehr erleichtert wurde, und weil man auf graduelle Verschiedenheiten in den experimentellen Ergebnissen hoffen konnte, je nachdem man die ortho-, meta- oder para-Verbindung anwandte, je näher oder weiter also die neueingeführte saure Gruppe der Azogruppe stand, was durch folgendes Formelbild veranschaulicht wird:

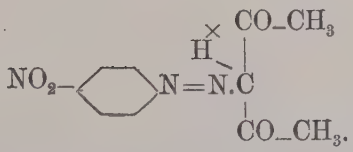
Ortho:



Meta:



Para:



Gelang es nun bei diesen letzteren Körpern den Beweis für eine bestimmte Struktur zu erbringen, so musste es möglich sein, auch auf die Konstitution des

Anilinazoacetylaceton einen beweiskräftigen Schluss zu ziehen, da anzunehmen war, dass Anilin-azo acetylaceton, ebenso wie seine Kondensationsprodukte, zu nitrieren war, und dass damit die so gewonnenen Nitrokörper mit den schon dargestellten Nitroprodukten (aus Nitro-diazobenzolchlorid) verglichen werden konnten. Leider erwies sich letztere Annahme als irrig. Denn es gelang nicht, ein einheitliches Mononitroderivat des Anilin-azo-acetylaceton durch direkte Nitrierung herzustellen. Die Analysen der erhaltenen Produkte weisen darauf hin, dass wahrscheinlich ein Gemenge von Mono- und Dinitroprodukten entstanden. Immerhin lassen aber die ausgeführten Untersuchungen auch trotzdem, da die Konstitution des Nitranilin-azo-acetylaceton festgestellt wurde, einen Analogieschluss auf diejenige des Anilin-azo-acetylaceton zu, der, wenn auch nicht experimentell bewiesen, doch eine grosse Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Die Darstellung der drei Nitranilin-azo-acetylacetone gestaltete sich zu einer sehr einfachen, da Nitrodiazobenzolchlorid augenscheinlich eine noch viel grössere Tendenz zeigt, sich mit Acetylaceton zu kondensieren, als Diazobenzolchlorid selbst. Die Kondensation erfolgt mit gleicher Leichtigkeit in alkalischer, neutraler, wie essigsaurer Lösung, ja selbst bei Gegenwart von freier Salzsäure — eine Beobachtung, die soviel mir bekannt, bisher bei der Einwirkung von Diazobenzolchloridderivaten auf aliphatische Komponenten[1]) noch nicht gemacht wurde — ohne dass die Ausbeute, die im allgemeinen quantitativ ist, wesentlich verringert würde. Zur Darstellung des p-Nitranilin-azo-acetylaceton wurde gewöhnlich die Isodiazoverbindung, das Nitrosaminrot, verwendet, und es zeigte sich auch hier wieder die schon von Bülow

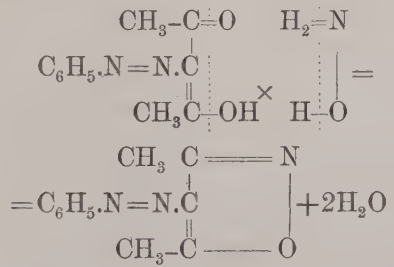
1) ch. aliphatische saure Komponenten.

gemachte Beobachtung, dass bei der Einwirkung von Isodiazoverbindungen auf aliphatische Komponenten dieselben Reaktionsprodukte entstehen, wie bei der Einwirkung von n-Diazoverbindungen.

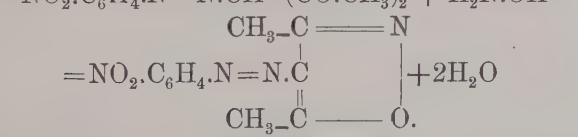
Die Darstellung eines Acetyl- oder Benzoylproduktes des Nitranilin-azo-acetylaceton gelang nicht. Alle dahin zielenden Versuche schlugen fehl; es wurde stets das Ausgangsmaterial unverändert zurückerhalten. Damit ist der wesentliche Unterschied vom Anilinazo-acetylaceton gegeben. Der einzige Beweis für eine Hydrazonnatur fällt weg.

Die übrigen Kondensationsversuche führten ziemlich zu denselben Ergebnissen.

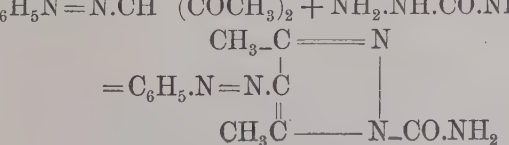
Hydroxylamin führt zu Isoxazolen nach dem Schema:



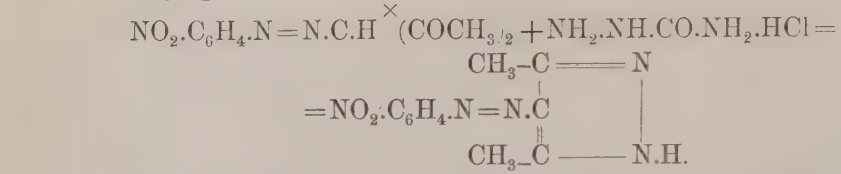
und:



Lässt man Semikarbazidchlorhydrat auf Anilinazo-acetylaceton einwirken, so erhält man ein Carbamid-pyrazol:



Bei der Einwirkung von Semikarbazidchlorhydrat auf Nitranilin-azo-acetylaceton wird die Carbamidgruppe abgespalten:

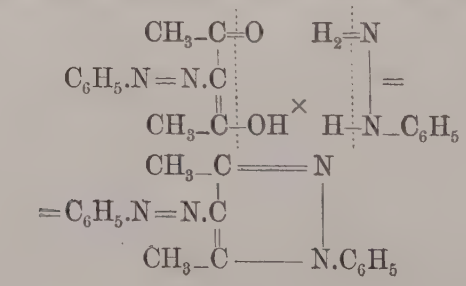


Die Reaktion scheint jedoch nicht so einfach zu verlaufen. Um einen einheitlichen Körper zu erhalten, muss man sehr vorsichtig verfahren und auch dann ist die Ausbeute noch eine sehr schlechte. Die Untersuchung über den Reaktionsmechanismus gestaltete sich zu einer ziemlich schwierigen und wurde vernachlässigt, weil sie keinen Aufschluss über das vorliegende Thema zu bringen geeignet war.

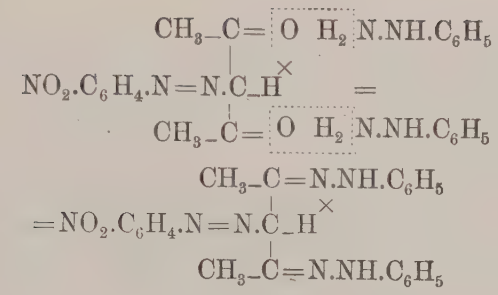
Lässt man Phenylhydrazin einwirken, so ist ein kleiner Unterschied in der Reaktionswirkung zu konstatieren.

Anilin-azo-acetylaceton kondensiert sich schon bei längerem Stehenlassen in der Wärme, oder bei höchstens halbstündigem Erhitzen am Rückflusskühler mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung zu Pyrazol. Die Nitroderivate führen unter gleichen Bedingungen zu Bishydrazonen, indem 2 Moleküle Phenylhydrazin unter Wasserabspaltung in die beiden Ketogruppen eintreten. Erst nach längerem, etwa sechsstündigem, lebhaften Kochen gelangt man zu einem Pyrazolabkömmling. Also

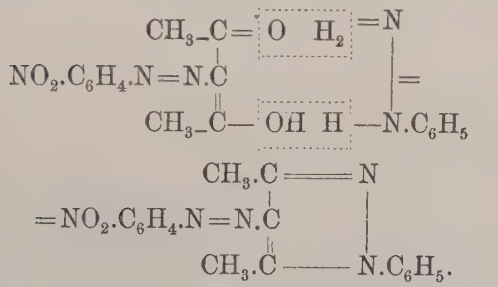
I.



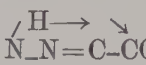
II.



III.



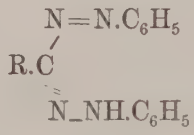
Dieser Vorgang giebt zu denken. Es erhellt daraus, dass die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Anilin-azo-acetylaceton leichter zu einem Pyrazolderivat führt als auf Nitranilin-azo-acetylaceton, obgleich ersteres in dem Augenblick, wo es eine Acetyl- und eine Benzoylverbindung liefert, unbedingt als Hydrazon angesprochen werden muss, während letzteres in jedem Fall wie eine echte Azokombination sich verhält. Das heisst aber nichts anderes als das (hier stets mit einem ×) versehene) Wasserstoffatom wandert leichter vom zweiten Stickstoffatom über das erste Stickstoffatom und das nur an C und N gebundene Kohlenstoffatom zur Ketogruppe, um dort die Enolform zu bilden, als vom benachbarten Methinkohlenstoffatom, also:



leichter als:

eine Annahme, die in dieser abstrakten Form absurd erscheint. Bevor ich jedoch eine Erklärung dieses eigentümlichen Verhaltens versuche, will ich die Ergebnisse einiger anderer experimentellen Untersuchungen anführen.

v. Pechmann und unabhängig von ihm Bamberger hatten gefunden, dass bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Phenylhydrazone Formazylverbindungen entstehen von dem Typus:



und dass diese Verbindungen auch dann entstehen, wenn zwei Moleküle Diazobenzolchlorid auf 1,3 Diketone einwirken, wobei dann stets Hydrazone als Zwischenprodukte anzunehmen sind. Von dieser Voraussetzung ausgehend musste Anilin-azo-acetylaceton mit einem weiteren Molekül Diazobenzolchlorid in alkalischer Lösung gekuppelt unter Abspaltung einer ($CO.CH_3$)-Gruppe leicht in eine Formazylverbindung übergehn, wenn es sich auch diesmal wie ein Hydrazon verhalten wollte. Es war dies um so wahrscheinlicher, als Claisen, wie er vermutete, aber nicht näher untersuchte, zu einem solchen Körper gelangt war. Sehr unwahrscheinlich aber war es, dass das Nitranilin-azo-acetylaceton, bewies es sich wirklich als echte Azokombination, zu einer Formazylverbindung führen würde, wenn noch ein Molekül Diazobenzolchlorid darauf einwirkte. In alkalischer Lösung ist die Konstitution des letzteren doch sicher anzunehmen als: $C_6H_5.N=N.ONa$.

Dieses hätte, wenn es an die Stelle der durch Natronlauge abgespaltenen ($CO.CH_3$)-Gruppe trat, das bisher ganz indifferente Methinwasserstoffatom zur „vir-

tuellen“ Tautomerie nach dem „Hydrazidstickstoff“ zwingen müssen, obgleich vorher absolut keine Neigung zur Bildung der Hydrazogruppe vorhanden war, im Gegensatz zu sonstigen 1,3 Diketonen.

Das Resultat der experimentellen Untersuchung war sehr überraschend. Es war in beiden Fällen nicht möglich, eine Formazylverbindung zu erhalten; meist resultierte mit etwas Schmiere vermengtes Ausgangsmaterial. Dagegen liess sich leicht die Formazylverbindung, das Formazylmethylketon, erhalten durch Einwirkung von zwei Molekülen Diazobenzolchlorid auf Acetylaceton bei Gegenwart von freiem Alkali; ebenso das Di-nitroformazylmetylketon durch Einwirkung von zwei Molekülen Nitro-diazobenzolchlorid auf Acetylaceton.

Da nun bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf ein Hydrazon bisher sich stets und leicht Formazylverbindungen erhalten liessen, muss man darauf schliessen, dass sowohl Anilin-azo-acetylaceton, wie Nitranilin-azo-acetylaceton in diesem Falle nicht das Verhalten eines Hydrazons zeigen. Es geht weiter daraus hervor, dass, da sich die Formazylverbindung leicht aus den Ketonen selbst erhalten lässt, die intermediäre Bildung eines Hydrazons nicht statt zu finden braucht, sondern dass beide Moleküle Diazobenzolchlorid gleichzeitig einwirken, was auch schon aus dem momentanen Farbenumschlag beim Zusammengeben der beiden Lösungen[1]) zu ersehen war.

Umgekehrt scheint sich Anilin-azo-acetylaceton zum Teil wieder wie ein Hydrazon zu verhalten bei der Zersetzung mit Natronlauge. Es lässt sich da ein in weissen, wolligen Nadeln schön krystallisierender Körper erhalten von der Zusammensetzung $C_{15}H_{16}N_4$, der mit dem von Wellington und Tollens[2]) dar-

1) cf. experim. Teil. 2) Ber. 27, 1522.

gestellten Einwirkungsprodukt von Phenylhydrazin auf Formaldehyd identisch zu sein scheint. Wellington und Tollens geben den Schmelzpunkt der Verbindung bei 184° an, während ich denselben bei 186° gefunden habe. Als Reaktionsvorgang nehmen sie an, dass zwei Moleküle Phenylhydrazin mit drei Molekülen Formaldehyd zusammengegangen sind, was einer Formel entsprechen würde:

$$C_6H_5.N\text{–}N=CH_2$$
$$\diagdown\ CH_2$$
$$C_6H_5N\text{–}N=CH_2.$$

Ein Konstitutionsbeweis liegt nicht vor. Ebensowenig lässt sich im vorliegenden Fall, wo der Körper durch Zersetzung des Anilin-azo-acetylaceton mit Natronlauge entstanden ist, ein Bild vom Reaktionsverlauf machen. Wesentlich ist dabei auch nur, dass augenscheinlich Phenylhydrazin [1]) in Reaktion getreten ist, sich also bei der Zersetzung mit Natronlauge gebildet haben muss.

Sehr merkwürdig ist es deshalb, dass sich neben dem erwähnten Körper ein rotes Öl isolieren liess, das durch sein schwefelsaures Salz und die Kondensation mit β-Naphtol als Anilin charakterisiert wurde. Die Spaltung mit Natronlauge war also nicht einheitlich verlaufen. Das Anilin-azo-acetylaceton hatte sich, wie eingangs bemerkt, nur „zum Teil“ wie ein Hydrazon verhalten.

Die korrespondierende Verbindung des aliphatischen Teiles erhält man bei der Reduktion mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung. Diese führt zu einem

---

1) Vergl. Bülow und Schlesinger. Ber. Jg. 1899, III. S. 2880.

n-3-Pentylamin, dessen Platindoppelsalz die Zusammensetzung hat:

$$CH_3.CH_2.CH.(NH_2).CH_2.CH_3.2H_2PtCl_6.$$

Die Spaltung erfolgte also wieder nicht im Sinne einer „Hydrazospaltung".

Weitere Versuche, Anilin-azo-acetylaceton durch Wasser, Salzsäure oder Soda zu spalten, schlugen fehl.

Nitranilin-azo-acetylaceton ergab bei keinem der Spaltungsversuche einen analysierbaren Körper.

Fassen wir die vorliegenden Resultate zusammen, so kommen wir zu dem Schluss:

1. Anilin-azo-acetylaceton verhält sich nur in einem Falle, in seiner Acetylierbarkeit und seiner Benzoylierbarkeit, wie ein Hydrazon. — Nitranilin-azo-acetylaceton verhält sich nie wie ein solches.

2. Anilin-azo-acetylaceton verhält sich nicht wie ein Hydrazon bei der Einwirkung von Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Semikarbazid, besonders bei der Einwirkung von einem weiteren Molekül Diazobenzolchlorid. — Nitranilin-azo-acetylaceton verhält sich demgegenüber bei der Einwirkung von Phenylhydrazin zunächst nicht seiner sonstigen Azonatur gemäss, sondern führt zu Bishydrazonen.

3. Bei der Spaltung des Anilin-azo-acetylaceton gelangt man zu Produkten, die darauf schliessen lassen, dass das Ausgangsmaterial ein sehr labiles Wasserstoffatom besitzt und demnach als Azokörper und als Hydrazon reagieren kann.

Diese Thatsachen zwingen also zu der Annahme eines „oscillierenden" oder „rotierenden" Wasserstoffatoms nach dem Vorgange Kekulé's und Knorr's für ihre Benzol- resp. Pyrazol-Formel. Dabei ist jedoch zu beachten, dass jene es mit einem geschlossenen Ringsystem zu thun hatten, während im vorliegenden Falle das „oscillierende" Wasserstoffatom zwischen dem Imid-

stickstoffatom und dem Ketokohlenstoffatom hin und her pendeln müsste, eine Annahme, die uns jedoch kein klares Bild von der Wirkungsweise dieses Wasserstoffatoms geben kann. Gehen wir jedoch von der Voraussetzung aus, dass innerhalb eines jeden Moleküls ein gewisser Gleichgewichtszustand herrscht, der sich je nach der Art der eingeführten Atomgruppen verschieben lässt, so kommen wir beim Anilin-azo-acetylaceton zu dem Schluss, dass das ×)-Wasserstoffatom so ziemlich im Mittelpunkt dieses Gleichgewichtszustandes liegen muss, dass also in diesem Falle scheinbar, vielleicht hervorgerufen durch die symmetrische Anlage, die beiden (CO)-Gruppen und die ($N=N.C_6H_5$)-Gruppe in ihrer Beziehung zum ×)-Wasserstoffatom sich die Wage halten. Will man sich dies Bild ins sinnlich wahrnehmbare übersetzen, so denke man sich ein Eisenstückchen, das von verschiedenen Magneten umgeben ist, die sich in ihrer Wirkung aufheben. Kommt nun ein chemisch aktiver Körper zur Einwirkung und will das ×)-Wasserstoffatom zur Reaktion bringen, d. h. wird nun ein weiterer Magnet in die Nähe des Eisenstückchens gebracht, so ist er imstande, falls er nur stark genug ist, das Trägheitsmoment und die Wirkung der anderen Magneten zu überwinden, den Gleichgewichtszustand nach irgend einer Richtung hin zu verschieben und dort das Eisenstückchen festzuhalten resp. im Anilin-azo-acetylaceton das ×)-Wasserstoffatom zur Reaktion zu bringen. So entstehen in derselben Weise Pyrazolderivate, wie Acetylverbindung. Letzteres aber nur bei Gegenwart eines Wasser entziehenden Mittels, des Chlorzink. Essigsäureanhydrid allein ist nicht stark genug, um den Gleichgewichtszustand zu stören, wohl aber Phenylhydrazin. Im Nitranilin-azo-acetylaceton ist natürlich durch Einführung der sauren Nitrogruppe der Gleichgewichtszustand ein anderer. Das Nitranilin-azo-acetylaceton kann keine

basischen Eigenschaften mehr zeigen; es ist dem ×)-Wasserstoffatom also unmöglich, an das Imidstickstoffatom zu treten und eine Acetylverbindung zu bilden. Die Reaktionsfähigkeit im Ganzen wird beeinträchtigt. Die Bildung der Enolform wird erschwert. Deshalb entsteht bei der Einwirkung von Phenylhydrazin zunächst ein Bishydrazon und kein Pyrazol.

So kommen wir zu dem Schluss:

Bei der Einwirkung von Diazobenzol auf 1,3 Diketone entstehen nicht ausschliesslich Hydrazone, nicht gemischte Azoverbindungen; die Natur des Reaktionsproduktes ist abhängig von Art- und Wirkungsweise der Radikale, die um das mittelständige Kohlenstoffatom (das zwischen den Ketogruppen befindliche) gruppiert sind.

Experimenteller Teil.

Acetylaceton[1]).

116 gr Aceton werden in 700 gr Essigäther gelöst und zu der stark gekühlten Mischung 46 gr Natrium in Drahtform hinzugegeben. Man lässt erst in der Kälte stehn, dann bei gewöhnlicher Temperatur bis das Natrium zum grössten Teil verschwunden ist, und erhitzt dann noch etwa eine Stunde auf dem Wasserbad bis zur vollkommenen Lösung. Jetzt giesst man die Masse in etwa $1^1/_2$ l Eiswasser und trennt die alkalische Lösung vom Essigäther. Nach dem Ansäuern fügt man eine conc. Lösung von Kupferacetat (115 gr) hinzu. Letztere wird heiss gesättigt hergestellt — man hüte sich jedoch zu lange zu erhitzen, da sich das Acetat zersetzt — und unbeschadet einer entstehenden Trübung zugegossen. Es entsteht ein dicker graublauer Niederschlag, das Kupfersalz des Acetylacetons, das koliert und noch feucht in wenig Wasser suspendiert wird. Man schichtet Äther darüber, und zersetzt mit verdünnter Schwefelsäure. Der Zusatz von Schwefelsäure muss sehr vorsichtig und langsam unter beständigem Umrühren mit der Turbine erfolgen, da sonst zu viel Säure verbraucht und statt der Ketospaltung eine Säurespaltung eintritt, was natürlich die Ausbeute wesentlich verringert. Das so

1) Ber. 22, 1009.

gewonnene Acetylaceton wird mit Äther extrahiert, indem man mindestens sechs bis sieben Mal mit Äther ausschüttelt, da sich dasselbe bereits in acht Teilen Wasser löst. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium wird destilliert und die Fraktion von 136°—138° aufgefangen. Das Acetylaceton stellt sich so als eine ziemlich schwer flüssige, irrisierende Flüssigkeit dar.

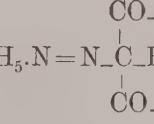
Zu den folgenden Versuchen wurde zum Teil auf diese Weise dargestelltes, zum Teil von Kahlbaum, Berlin, bezogenes Acetylaceton verwendet.

Natriumverbindung des Acetylaceton.

$CH_3.CO.CH.Na.CO.CH_3$.

Die Natriumverbindung des Acetylaceton wird dargestellt, indem man Acetylaceton (159) in Äther löst und die berechnete Menge Natrium in Drahtform unter guter Kühlung hinzufügt. Man nehme nicht Acetylaceton direkt, da sonst die Masse sich zu stark erwärmt und verbrennt. Hierauf lässt man längere Zeit stehen, und trocknet auf Thonteller, nachdem man vom Äther abfiltriert hat. Die Natriumverbindung stellt sich so als eine weisse, amorphe Masse dar.

Anilin-azo-acetylaceton[1]).



5 gr des nach obiger Methode gewonnenen Natriumacetylaceton werden in etwas Wasser gelöst und dazu unter guter Kühlung langsam eine verdünnte Lösung der berechneten Menge Diazobenzolchlorid hinzugefügt. Die Diazobenzolchloridlösung wurde dar-

1) Nach Beyer und Claisen. Ber. 21, 1702.

gestellt nach der Methode von Koevenagel (V. Meyer und Jakobsen II 281), indem man zu der berechneten Menge salzsaurem Anilin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von freier Salzsäure 4,7 gr Amylnitrit hinzugab unter beständigem Rühren und guter Eiskühlung. Das entstandene Diazobenzolchlorid wurde mit Äther ausgefällt, nach dem Absaugen sofort mit Alkohol und Äther gewaschen und noch feucht in Eiswasser suspendiert. Beim langsamen Zusetzen der Diazobenzolchloridlösung zu Natriumacetylaceton fällt das Anilin-azo-acetylaceton sofort in gelben Flocken. Man lässt stehn, saugt ab und krystallisiert aus wenig siedendem Alkohol um. Strohgelbe, derbe Nadeln vom Sp. 90°.

Da diese Methode etwas umständlich ist, wurde der Versuch angestellt, Anilin-azo-acetylaceton durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf das Natriumsalz des Acetylaceton, sowie auf das Acetylaceton selbst zu gewinnen. Der Versuch gelang vollkommen; namentlich eignet sich letztere Methode wegen ihrer Einfachheit und quantitativen Ausbeute zur Darstellung einer grösseren Menge.

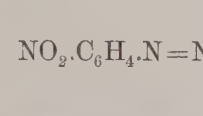
40 gr Acetylaceton werden in Wasser gelöst und mit einer kalten, gesättigten Lösung von 207,6 gr Natriumacetat versetzt. Zu diesem Gemenge bringt man eine Diazobenzolchloridlösung — dargestellt aus 37,2 gr Anilin, 115 gr Salzsäure und 31 gr Natriumnitrit — unter guter Kühlung und beständigem Rühren. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen ist die Reaktion beendigt.

Ein Versuch bei Gegenwart von freier Salzsäure zu kondensieren, d. h. die bei der Bereitung der Diazobenzolchloridlösung verbleibende Salzsäure durch Natriumacetat nicht abzustumpfen, schlug fehl.

Das so gewonnene Anilin-azo-acetylaceton löst sich in verdünnter Natronlauge mit intensiv gelber

Farbe, die Bülowsche Reaktion giebt es nicht, ebenso mit Eisenchlorid keine Färbung; mit conc. Schwefelsäure und Kaliumbichromat färbt sich die Lösung dunkelbraun; in Kohlensäure ist die Substanz unlöslich, fällt also durch Natriumkarbonat aus seinen Lösungen wieder aus.

p-Nitranilin-azo-acetylaceton.



Die Kondensation von p-Nitrodiazobenzolchlorid mit Acetylaceton erfolgt in derselben Weise, wie die des Diazobenzolchlorids. Die Darstellung des p-Nitranilin-azo-acetylacetons vereinfacht sich noch durch Anwendung mit Wasser versetzter Nitrosaminrotpaste.

5 gr Acetylaceton werden in 100 ccm Wasser gelöst und 38,2 gr 25 %ige Nitrosaminrotpaste in 300 ccm Wasser hinzugefügt. Das Acetylaceton wird durch 2 ccm einer 10 %igen Sodalösung schwach alkalisch gemacht, die Paste vor der Zugabe filtriert. Es fällt allmählich ein flockiger gelber Niederschlag aus. Nach etwa zwölfstündigem Stehen ist die Reaktion beendet. Der Niederschlag ist schwer löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, löslich in Aceton und Eisessig, leicht löslich in Chloroform. Die Krystallisation aus Eisessig erscheint gelbbraun, diejenige aus Aceton eigelb. Glänzende Nadeln vom Sp. 221°—222°.

Die Analyse ergab:

Angew. Substanz: 0,1220 gr;
CO_2 = 0,2355 gr; H_2O = 0,0515 gr;
in Prozenten: C = 52,5 %; H = 4,6 %.
Berechnet: C = 53,0 %; H = 4,4 %.

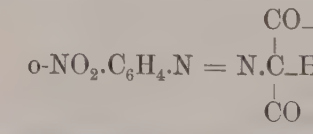
Die augenscheinliche Leichtigkeit, mit der die beiden Komponenten bei dieser Darstellungsmethode zusammengingen — die Abscheidung des Niederschlages

erfolgte noch viel rascher, wie beim Anilin-azo-acetylaceton —, veranlassten mich zu der Untersuchung, ob sich eine Kondensation auch erzielen lasse, wenn man an Stelle des Alkalis Salzsäure zusetzte. Der Versuch glückte. Das p-Nitranilin-azo-acetylaceton schied sich ebenso rasch ab, und es war gleichgültig, ob man die Salzsäure zum Acetylaceton oder zum Nitrosaminrot oder zu beiden setzte. Wandte man viel Salzsäure an, z. B. 40 ccm einer 38%igen Salzsäure auf 5 g Acetylaceton, so erfolgte die Kondensation wohl etwas langsamer, wurde jedoch weder verhindert, noch war die Ausbeute eine wesentlich geringere. Es ist dies um so interessanter, als eine ähnliche Beobachtung bisher noch nicht gemacht wurde.

Einer der angestellten Versuche sei hier beschrieben.

5 gr Acetylaceton in wässriger Lösung werden mit 10 ccm einer 38%igen Salzsäure angesäuert und die filtrierte Nitrosaminrotlösung tropfenweise hinzugefügt. Kühlen ist nicht nötig. Bei einem der angestellten Versuche betrug die Temperatur 23°. Der Niederschlag erscheint sofort; die Reaktion ist nach vierundzwanzigstündigem Stehen beendet. Aus Eisessig umkrystallisiert Sp. 221°.

o-Nitranilin-azo-acetylaceton.



Die Kondensation von o-Nitrodiazobenzolchlorid mit Acetylaceton erfolgt wie die der isomeren Paraverbindung mit gleicher Leichtigkeit bei Gegenwart von freier Salzsäure.

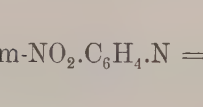
5 gr Acetylaceton werden in Wasser gelöst und eine o-Nitrodiazobenzolchloridlösung (aus 7 gr o-Nitrani-

lin, 16 gr 38%iger Salzsäure und 4 gr Natriumnitrit) unter beständigem Rühren tropfenweise hinzugegeben. Ein gelber Niederschlag fällt sofort in Flocken aus. Nach vierundzwanzig Stunden ist die Reaktion beendet. Das o-Nitranilin-azo-acetylaceton ist schwer löslich in 96%igem Alkohol, leichter in absolutem. Ziemlich leicht löslich in Aceton und Eisessig. Aus letzterem umkrystallisiert rotgelbe Nadeln vom Sp. 180°.

Die Analyse ergab:

Angew. Substanz: 0,1600 gr;
$CO_2 = 0{,}3070$; $H_2O = 0{,}0625$;
in Prozent: C = 52,5%; H = 4,35%;
Berechnet: C = 53,0%; H = 4,4%.

m-Nitranilin-azo-ācetylaceton.

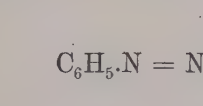


Die Kondensation von m-Nitrodiazobenzolchlorid mit Acetylaceton erfolgt in derselben Weise, wie bei den Isomeren. Aus Eisessig umkrystallisiert orange Blättchen vom Sp. 140°.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Angew. Substanz: 0,1423 gr;
$CO_2 = 0{,}2743$; $H_2O = 0{,}0575$;
in Prozent: C = 52,5%; H = 4,4%;
Berechnet: C = 53,0%; H = 4,4%.

Anilin-azo-acetylaceton-natrium.



Anilin-azo-acetylaceton-natrium wurde schon von

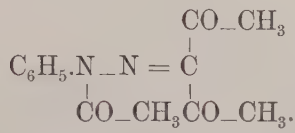
v. Pechmann[1]) — als „Phenyl-azo-acetylaceton-natrium" — dargestellt und hier näher untersucht, da die Hoffnung bestand, je nachdem man Anilin-azo-acetylaceton selbst oder die Natriumverbindung derselben verwandte, zu isomeren Verbindungen zu gelangen d. h. das eine Mal zu Abkömmlingen von einem Hydrazon, das andere Mal zu denen eines Azokörpers. Die nach dieser Richtung hin angestellten Versuche schlugen jedoch fehl wegen der grossen Unbeständigkeit des Acetylacetonnatriums

10 gr Anilin-azo-acetylaceton werden in wasserfreiem Toluol gelöst und 1,1 gr Natrium in kleinen Stückchen hinzugegeben. Man erwärmt solange am Rückflusskühler, bis alles Natrium verschwunden ist. Dabei scheidet sich eine gelbe, amorphe Masse aus, die Natriumverbindung vom Anilin-azo-acetylaceton. Dieselbe löst sich in absolutem Alkohol mit dunkelroter Farbe; beim Erkalten scheiden sich strahlenförmig gelbe Nadeln aus vom ungefähren Sp. 87°. Die Mutterlauge wurde etwas eingedampft mit wenig Wasser versetzt, und aus dieser Lösung krystallisiert. Es fiel ein gelber Körper aus vom ungefähren Sp. 82°. Krystallisiert man diese Körper mehrmals um, so zeigen sie Aussehn, Eigenschaft und Schmelzpunkt des Anilin-azo-acetylaceton. Ferner wurde festgestellt, dass sich das Natriumsalz nicht nur beim Umkrystallisieren aus Alkohol, sondern auch schon beim Stehen an der Luft zersetzt, wobei sich das Ausgangsmaterial zurückbildet. Weiteres Eindampfen der Mutterlauge führte zu einer weitergehenden Zersetzung, wobei der Geruch nach Isonitril auftrat, und die Abscheidung eines rötlichen Körpers stattfand, dessen Untersuchung jedoch zu keinem Resultat führte. In Pyridin löst

1) Ber. 25, b. 3195.

sich die Natriumverbindung leicht und fällt aus der heissen Lösung beim Erkalten wieder amorph aus. Der Zersetzungspunkt liegt bei ungefähr 210°. Die Masse wird dabei schwarz.

Acetylierungsprodukt des Anilin-azo-acetylaceton[1]).



2 gr Anilin-azo-acetylaceton werden in 10 gr Essigsäureanhydrid gelöst und 1 gr Chlorzink hinzugegeben. Die Lösung braucht keine vollständige zu sein. Jetzt wird vorsichtig erwärmt, wobei sich eine gelbe Zinkverbindung ausscheidet; bei weiterem Erwärmen löst sich dieselbe, die Flüssigkeit wird gelbbraun und schnell dunkel. Man nimmt sofort vom Feuer und stellt in Eis. Nach dem Abkühlen versetzt man mit Wasser und lässt unter häufigem Schütteln etwa drei Stunden in der Kälte stehn. Ein gelbbrauner Niederschlag scheidet sich ab. Derselbe wird aus absolutem Alkohol mehrmals umkrystallisiert, mit Äther auf Thonteller gewaschen — es muss dies sehr vorsichtig geschehen, da die Acetylverbindung nur wenig schwerer löslich ist in Äther, als das Anilin-azo-acetylaceton, von dem man es trennen will — und wieder umkrystallisiert. Die Operation wird mehrmals wiederholt, bis ein rein weisses Produkt hinterbleibt. Sp. 146°—147°. — Ausbeute: 0,59 gr.

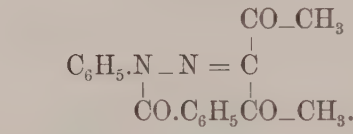
Die so gewonnene Acetylverbindung wurde mit Essigsäure und Zinkstaub reduziert, die vom Zink abge-

---

1) v. Pechmann Ber. 25, b. 3195. „Acetylverbindung des Acetylacetonphenylhydrazon".

gossene Lösung mit viel Wasser versetzt, der Alkohol verjagt und von etwa gebildetem Acetylprodukt abfiltriert. Die Lösung wurde mit Äther extrahiert, der Äther verdampft und der Rückstand mehrmals aus Wasser umkrystallisiert. Es resultieren glänzende, perlmutterartige Blättchen, die sich durch ihren Sp. 112° als Acetanilid charakterisierten. Die Ausbeute war jedoch so gering, dass es nur gerade noch zu einer Schmelzpunktbestimmung reichte.

Benzoylierungsprodukt des Anilin-azo-acetylaceton[1]).



10 gr Anilin-azo-acetylaceton werden in wenig Äther gelöst, 1 gr Natrium hinzugegeben und 30 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Zu der abgeschlemmten Natriumverbindung werden, nachdem sie in sehr wenig Äther suspendiert war, 6,3 gr Benzoylchlorid gegeben und $2^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erwärmt, der ausgeschiedene Niederschlag abfiltriert, auf Thonteller gestrichen und tropfenweise mit absolutem Äther behandelt, bis er eine bräunliche amorphe Masse darstellt. Diese wird mit Wasser behandelt, filtriert, ausgewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Weisse Nadeln vom Sp. 160°—161°.

---

1) v. Pechmann Ber. 25, b. 3194: „Benzoyl-acetylacetonphenylhydrazon".

Versuch, eine Acetylverbindung des Anilin-azo-acetylaceton aus der Natriumverbindung zu erhalten.

Versuche, eventuell eine andere Acetylverbindung, als die oben beschriebene, aus der Natriumverbindung des Anilin-azo-acetylaceton zu erhalten, wurden angestellt durch Erwärmen der Natriumverbindung mit Essigsäureanhydrid, durch die Schotten-Baumann'sche Reaktion und durch die Einwirkung von Acetylchlorid in Toluollösung, schlugen aber fehl. Dagegen gelang es, indem man in ätherischer Lösung arbeitete, zu der schon früher erhaltenen Acetylverbindung zu gelangen und zwar auf folgende Weise: Anilin-azo-acetylaceton wird in Äther gelöst und etwas überschüssiges Natrium in Stückchen hinzugegeben. Man lässt drei Tage stehn, giesst vom überschüssigen Natrium ab, und fügt zu der in Äther suspendierten Natriumverbindung Acetylchlorid in Äther hinzu. Es entsteht eine gelbe Lösung, während am Boden sich ein weisslicher Niederschlag absetzt. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen wird abfiltriert. Auf dem Filter bleibt hauptsächlich anorganisches Salz zurück. Das Filtrat wird zweimal mit Wasser und einmal mit Soda ausgeschüttelt, ohne dass sich in diesen Waschwässern eine Acetylverbindung nachweisen lässt. Dampft man die so behandelte ätherische Lösung ein, krystallisiert den Rückstand aus absolutem Alkohol um, behandelt den daraus erhaltenen gelben Kuchen vorsichtig auf dem Thonteller mit absolutem Äther, so bleiben weisse, harte Blättchen zurück, die sich durch ihren Schmelzpunkt 146° als die bereits auf anderem Wege erhaltene Acetylverbindung charakterisieren.

Versuch, p-Nitranilin-azo-acetylaceton zu acetylieren.

Alle Versuche p-Nitranilin-azo-acetylaceton zu acetylieren schlugen fehl. Weder Essigsäureanhydrid und Chlorzink, noch Acetylchlorid konnten mit p-Nitranilin-azo-acetylaceton, seiner Natrium- und Kaliumverbindung in Reaktion gebracht werden. Stets wurde p-Nitranilin-azo-acetylaceton zurückerhalten. Selbst beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 100°, 120° und 150° wurde das Ausgangsmaterial regeneriert. Nur in ganz geringer Menge liessen sich weisse Nädelchen vom Sp. 276° erhalten. Dieser Körper wurde jedoch wegen der mangelhaften Ausbeute und der zweifelhaften Beweiskraft vernachlässigt.

Versuch, p-Nitranilin-azo-acetylaceton zu benzoylieren.

Die Versuche, eine Benzoylverbinduug des p-Nitranilin-azo-acetylaceton zu erhalten, schlugen fehl. Man liess Benzoylchlorid unter den verschiedensten Bedingungen — auch bei Gegenwart von Natriumalkoholat — auf p-Nitranilin-azo-acetylaceton einwirken, ebenso wie auf seine Natrium- und Kaliumverbindung — die man übrigens sehr leicht durch Versetzen mit verdünnter Natron- oder Kalilauge erhält — ohne etwas anderes, als unverändertes Ausgangsmaterial fassen zu können.

Versuch, Anilin-azo-acetylaceton durch Wasser zu zersetzen.

Nach neunzigstündigem Kochen mit Wasser zeigt Anilin-azo-acetylaceton keine Veränderung.

Versuch, Anilin-azo-acetylaceton mit Salzsäure zu zersetzen.

Die Zersetzung des Anilin-azo-acetylaceton mit verdünnter (10%iger) Salzsäure scheint gleich zu weit zu gehen. Es bildet sich eine unerquickliche, harzige Masse neben einem roten Öl, das zwar in Alkohol ausserordentlich leicht löslich, jedoch durch keine Mittel zum Krystallisieren zu bringen ist. Modifiziert man die Versuchsanordnung, indem man nur 7%ige Salzsäure verwendet, so tritt zunächst keine Einwirkung ein. Erst nach etwa dreissigstündigem Kochen hat sich ein Teil ölig abgeschieden. Aus Äther krystallisieren die charakteristischen Nadeln des Anilin-azo-acetylaceton, wieder untermischt mit jenem roten harzigen Öl.

Versuch Anilin-azo-acetylaceton mit Soda zu zersetzen.

Auch die Zersetzung von Anilin-azo-acetylaceton mit Soda führte zu keinem analysierbaren Körper. Es resultierten unerquickliche Schmieren, mit denen nichts anzufangen war.

Zersetzung von Anilin-azo-acetylaceton mit Natronlauge.

10 gr Anilin-azo-acetylaceton werden mit 200 bis 250 ccm 15%iger Natronlange übergossen, erwärmt und zugleich das sich bildende Öl mit Wasserdampf übergetrieben. Es entsteht eine rote Lösung, und nach längerem Einleiten von Dampf erst scheidet sich eine schmierige Masse aus, die beim Erkalten in Form eines harzigen Kuchens zurückbleibt. Das in der Vorlage suspendierte Öl wird mit etwa 15—20 ccm 38%iger Salzsäure angesäuert — dabei fällt ein weisser

flockiger Niederschlag, der nachher in den Äther geht — und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers bleibt eine weisse, krystallinische Masse zurück, gemischt mit etwas roter Schmiere. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erscheinen schön ausgebildete, weisse Nadeln vom Sp. 186°.

Die Analyse ergab folgende Werte:

1. Angw. Substanz: 0,1448 gr;
   $CO_2 = 0{,}378$; $H_2O = 0{,}0820$;
   Gefunden in Prozent: C = 71,19%; H = 6,28%;
   Berechnet für $C_{15}H_{16}N_4$: C = 71,4%; H = 6,3%.
2. Angew. Substanz: 0,1180 gr;
   N = 23,7 ccm; Barom. 740 mm; Temp. 17°.
   In Prozent: N = 22,6%;
   Berechnet für $C_{15}H_{16}N_4$: N = 22,3%.

Diese Analysenresultate stimmen also überein mit denen, die Wellington und Tollens für ihr Einwirkungsprodukt von Phenylhydrazin auf Formaldehyd erhalten haben.

Die nach dem Abheben des Äthers zurückbleibende saure Lösung wird alkalisch gemacht und nochmals ausgeäthert. Diesmal bleibt nach dem Verdampfen des Äthers ein rotbraunes Öl zurück, das mit verdünnter Schwefelsäure ein schön krystallisierendes, weisses Salz giebt. Aussehen und Verhalten liessen auf schwefelsaures Anilin schliessen. Zur Identifizierung wurde es deshalb mit β-Napthol gekuppelt[1]). Man erhielt rote, schön kantharidenglänzende Nadeln vom Sp. 134°, das erwartete Benzol-azo-β-Naphtol.

Versuch, p-Nitranilin-azo-acetylaceton zu zersetzen.

Die Zersetzung von p-Nitranilin-azo-acetylaceton durch Wasser, Salzsäure und Soda gelang ebensowenig

1) Nachdem es vorher diazotiert war.

wie bei Anilin-azo-azetylaceton d. h. es liessen sich keine Zersetzungsprodukte fassen. Auch Natronlauge gab in diesem Fall kein positives Resultat. Lässt man Natronlauge in derselben Weise auf p-Nitranilin-azo-acetylaceton einwirken, wie auf Anilin-azo-acetylaceton, so erhält man aus dem angesäuerten, wässrigen Destillat ein braunes Öl, das nach langer Zeit im Vacuum exsicator zu einer gelbbräunlichen strahlig krystallinischen, mit Harz untermengten, kompakten Masse erstarrt. Die Masse löst sich ausserordentlich leicht in allen organischen Solventien und konnte deshalb nicht umkrystallisiert werden. Sie erwies sich weder als Säure noch als Base und gab, wenn auch nicht ausgesprochen, die Bülow'sche Reaktion. Ein Versuch, die Substanz zu Indol zu kondensieren und den Nachweis mit dem Fichtenspahn zu führen, erwies sich ebenfalls als nicht charakteristisch, liess aber Zweifel bestehen.

Reduktion von Anilin-azo-acetylaceton.

Anilin-azo-acetylaceton wird in 50%igem Alkohol gelöst und Zinkstaub hinzugesetzt. Nach achtstündigem Digerieren am Rückflusskühler wird vom Zink abgegossen und gasförmige Salzsäure eingeleitet. Lebhafte Absorption und Wärmeentwicklung. Nach dem Eindampfen hinterbleibt ein brauner krystallinischer Niederschlag. Derselbe wird mit wenig konz. Natronlauge zersetzt, auf dem Wasserbad in einer Wasserstoffatmosphäre erwärmt, und durch einen lebhaften Wasserstoffstrom das gebildete Amin in zwei hintereinander geschaltete, mit verdünnter Salzsäure beschickte Vorlagen destilliert. Lebhafte Nebelentwicklung! Das nunmehr in der Vorlage befindliche salzsaure Amin wurde durch Platinchlorid als Doppelsalz gefällt; aus Wasser umkrystallisiert: harte gelbe

Blättchen. Eine Platinbestimmung ergab 43,13% Platin, was einer Formel von dem Habitus:

$$CH_3.CH_2.CH.(NH_2).CH_2.CH_3.2H_2PtCl_6$$

entsprechen würde.

Versuch, Acetylaceton mit zwei Molekülen Diazobenzolchlorid zu kuppeln.

5 gr Acetylaceton werden in Wasser gelöst und dazu auf einmal eine Lösung von zwei Molekülen Diazobenzolchlorid hinzugegeben. Dieses Gemisch wird in eisgekühlte überschüssige 15%ige Natronlauge gegossen und unter beständigem Rühren 3—4 Stunden stehen gelassen. Ein rotbrauner schmieriger Niederschlag setzt sich auf dem Boden ab, der nach dem Abfiltrieren dunkelrot und borkig erschien. In conc. Schwefelsäure löst er sich mit intensiv blauvioletter Farbe, der charakteristischen Formazylreaktion. Nach dem Kochen mit Tierkohle in absolut alkoholischer Lösung und Umkrystallisieren in demselben Lösungsmittel hinterbleiben schöne, rote, metallglänzende Nadeln vom Sp. 134° — 135°, wodurch sie sich als das auf anderem Wege bereits dargestellte Formazylmethylketon[1]) identifizieren.

Versuch, Anilin-azo-acetylaceton mit einem weiteren Molekül Diazobenzolchlorid zu kondensieren.

Alle Versuche auf dem oben beschriebenen Wege oder einem anderen durch Kondensation von Anilin-azo-acetylaceton mit einem weiteren Molekül Diazobenzolchlorid zu einer Formazylverbindung zu gelangen, schlugen fehl. Gewöhnlich resultierte Ausgangsmaterial mit etwas Schmiere versetzt, die nicht fest oder krystallinisch erhalten werden konnte.

---

1) v. Pechmann Ber, 27, 1690.

Acetylaceton mit zwei Molekülen p-Nitrodiazobenzolchlorid kondensiert.

5 gr Acetylaceton werden in Wasser gelöst und mit einer Lösung von p-Nitrodiazobenzolchlorid gemischt, die hergestellt ist aus 13,8 gr p-Nitranilin, etwa 100 gr 38%iger Salzsäure und 7,5 gr. Natriumnitrit. Dieses Gemisch wird auf einmal in Portionen zu einer 25%igen gut gekühlten Natronlauge gegossen. Augenblicklich Dunkelfärbung. Man lässt eine Stunde stehen. Nach dem Abfiltrieren bleibt auf dem Filter eine dunkelschwarze Schmiere. Dieselbe wird auf Thonteller gestrichen und trocknet dort zu einer borkigen Masse ein, die sich bei längerem Liegen an der Luft oberflächlich gelb färbt. Krystallisiert man mehrmals aus absolutem Alkohol mit Tierkohle um, so erhält man dunkle, filzige Nädelchen vom Sp. 198° unter Zersetzung. — Die Analyse ergab folgende Werte:

Angew. Substanz: 0,1363 gr;
N = 29,2 ccm, T = 25°; Barom. 731 mm;
Gefunden in Prozent: N = 22,9%;
Berechnet für $C_{15}H_{12}O_5N_6$: N = 22,9%.

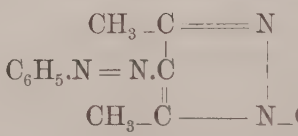
Der Körper ist also das erwartete p-Dinitroformazylmethylketon.

Versuch, p-Nitranilin-azo-acetylaceton mit einem weiteren Molekül p-Nitrodiazobenzolchlorid zu kuppeln.

Auch dieser Versuch schlug fehl. Da mit den bisherigen Versuchsbedingungen überhaupt kein Reaktionsprodukt zu erhalten war, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen. 5 gr p-Nitranilin werden in einer alkoholischen Kalilösung (20 gr KOH in 300 ccm Alkohol) gelöst und eine p-Nitrodiazobenzolchloridlösung (2,8 gr

p-Nitranilin, 10 gr Salzsäure und entsprechend Natriumnitrit) unter guter Eiskühlung zugegeben. Die Reaktion vollzieht sich unter lebhafter Wärmeentwicklung. Die Lösung wird tiefdunkelrot (Farbe des Kaliumsalzes) und scheidet auch nach mehrtägigem Stehen keinen Niederschlag aus. Dampft man hierauf die Hälfte des Volumens Alkohol ab, wobei sich ein intensiver Geruch nach Nitrobenzol geltend macht, und lässt unter Luftabschluss stehen, so fällt eine dunkelblaue, metallisch glänzende, schlackenartige Masse aus vom Sp. 127°—145°. Ein einheitlicher, analysierbarer Körper war daraus nicht zu gewinnen, auf jeden Fall nicht ein Dinitroformazylmethylketon.

1-Phenyl-3,5 Dimethyl-4-Anilinazopyrazol.



Dieser Körper wurde zuerst nach einer anderen Methode von Beyer und Claisen[1]) dargestellt. 4 gr Anilin-azo-acetylaceton werden in Eisessig gelöst und 2,3 gr Phenylhydrazin hinzugegeben. Nach halbstündigem Erhitzen am Rückflusskühler, wobei sich die Lösung dunkel färbt, tröpfelt man unter weiterem Erhitzen soviel Wasser hinzu, bis sich eben ein Niederschlag ausscheidet. Beim Stehen in der Kälte scheidet sich eine zähflüssige, gelbe Masse ab; man giesst von derselben ab und löst mit etwas heissem mit Salzsäure versetzten Alkohol. Aus diesem krystallisiert man um. Sp. 62°.

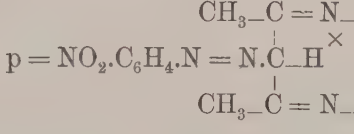
Die Analyse, die bei Beyer und Claisen nur sehr ungenau stimmt, ergab folgende Werte:

---

1) Ber. 21, a. 1697.

1. Angew. Substanz: 0,1565 gr;
   N = 28,2 ccm; Barom. 742 mm; Temp. 19°;
   Gefunden: N = 20,2%;
   Berechnet: N = 20,3%.
2. Angew. Substanz: 0,1777 gr;
   N = 32 ccm, Barom. 742 mm; Temp. 21°.
   Gefunden: N = 20,0%;
   Berechnet: N = 20,3%.

p-Nitranilin-azo-acetylaceton-bis-phenylhydrazon.

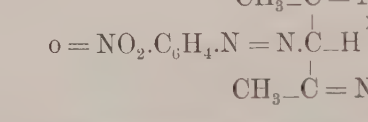


Lässt man ein Molekül Phenylhydrazin auf ein Molekül p-Nitranilin-azo-acetylaceton einwirken, so entsteht zunächst nicht, wie man erwarten sollte, ein Pyrazol, sondern ein Bishydrazon und zwar dann, wenn man entweder am Rückflusskühler nur kurze Zeit erhitzt, wie beim Anilin-azo-acetylaceton, oder wenn man nach Eintritt der Reaktion längere Zeit auf dem Wasserbad in Eisessiglösung stehen lässt.

12 gr p-Nitranilin-azo-acetylaceton werden in Eisessig gelöst und zu der heissen Lösung 5 gr Phenylhydrazin auf einmal hinzugegeben. Es tritt eine ziemlich heftige Reaktion ein, der Eisessig beginnt zu sieden und färbt sich tief dunkelrot. Man lässt etwa 6 Stunden auf dem Wasserbad stehen und fügt zu der heissen Lösung Wasser bis zur beginnenden Krystallisation. Das p-Nitranilin-azo-acetylaceton-bis-phenylhydrazon fällt in prachtvollen, hellroten, diamantglänzenden Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisiert den Sp. 149°—150° zeigen. Die Analyse ergab folgende Werte:

Angew. Substanz: 0,1945 gr;
$CO_2 = 0{,}4572$ gr; $H_2O = 0{,}0855$ gr;
Gefunden: C = 64,1%; H = 4,9%;
Berechnet: C = 64,3%; H = 5,3%.

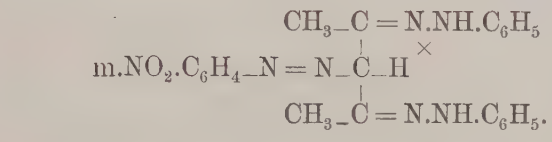
o-Nitranilin-azo-acetylaceton-bis-phenylhydrazon.



Die Kondensation von o-Nitranilin-azo-acetylaceton mit Phenylhydrazin erfolgt in derselben Weise, wie bei der isomeren Paraverbindung. 6 gr o-Nitranilin azo-acetyaceton werden mit $2^1/_2$ gr Phenylhydrazin wie vorher zusammengegeben und 6 Stunden auf dem Wasserbad stehen gelassen. Nach 16 Stunden krystallisiert nur eine geringe Menge eines rötlichen Niederschlags aus, der sich durch seinen Sp. 168° bis 180° als zum Teil unverändertes Ausgangsmaterial erwies, während sofort nach dem Filtrieren in der Saugflasche eine breiige Masse krystallinisch ausfällt. Aus Alkohol umkrystallisiert orange, perlmutterglänzende Blättchen vom Sp. 127°. Die Analyse ergab folgende Werte:

1. Angew. Substanz: 0,1695;
   $CO_2 = 0{,}4005$; $H_2O = 0{,}0730$;
   Gefunden: C = 64,4%; H = 4,7%;
   Berechnet: C = 64,3%; H = 5,3%,
2. Angew. Substanz: 0,1705 gr;
   $CO_2 = 0{,}4020$ gr; $H_2O = 0{,}0815$ gr;
   Gefunden: C = 64,3%; H = 5,2%;
   Berechnet: C = 64,3%; H = 5,3%.

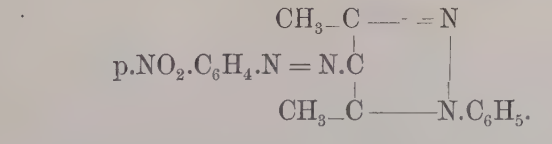
m-Nitranilin-azo-acetylaceton-bis-phenylhydrazon.



m-Nitranilin-azo-acetylaceton-bis-phenylhydrazon wurde dargestellt wie die Isomeren aus 10 gr m-Nitranilin-azo-acetylaceton und 4,7 gr Phenylhydrazin. Versetzt man nach Beendigung der Reaktion die heisse essigsaure Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Krystallisation, so fällt ein rotgelbes Krystallpulver aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig den Sp. 122° zeigt. Ausbeute 10 gr. Die Analyse ergab folgende Werte:

1. Angew. Substanz: 0,1894 gr;
   $CO_2 = 0{,}4481$ gr; $H_2O = 0{,}0856$ gr;
   Gefunden: $C = 64{,}5\%$; $H = 5{,}08\%$;
   Berechnet: $C = 64{,}3\%$; $H = 5{,}3\%$.
2. Angew. Substanz: 0,1854 gr;
   $CO_2 = 0{,}4383$ gr; $H_2O = 0{,}0821$ gr:
   Gefunden: $C = 64{,}4\%$; $H = 4{,}9\%$;
   Berechnet: $C = 64{,}3\%$; $H = 5{,}3\%$.

1-Phenyl- 3,5-Dimethyl- 4 p-Nitranilin-azo-pyrazol.



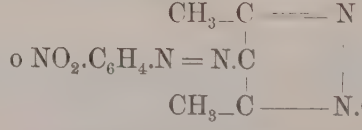
Verändert man bei der Kondensation von p-Nitranilin-azo-acetylaceton mit Phenylhydrazin die Versuchsbedingungen derart, dass man, anstatt auf dem Wasserbad stehen zu lassen oder nur kurz zu erhitzen,

die Eisessiglösung längere Zeit, etwa 3—5 Stunden, am Rückflusskühler in lebhaftem Sieden erhält, so resultiert an Stelle des p-Nitranilin-azo-acetylaceton-bisphenylhydrazon das von vornherein erwartete 1 Phenyl- 3,5-Dimethyl-4-p-Nitranilin-azo-pyrazol.

5 gr p-Nitranilin-azo-acetylaceton werden in Eisessig gelöst, 2,2 gr Phenylhydrazin hinzugegeben und 3 Stunden am Rückflusskühler in lebhaftem Sieden erhalten. Lässt man dann 2 Tage stehen, so setzen sich am Boden des Gefässes derbe, packetsiegellackfarbige Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den konstanten Sp. 144°—145° zeigen. Die Analyse ergab folgende Werte:

1. Angew. Substanz: 0,1215;
   N = 24,3 ccm; Barom. 721 mm; Temp. 20°;
   Gefunden: N = 21,7%;
   Berechnet: N = 21,8%.
2. Angew. Substanz: 0,0822 gr;
   CO_2 = 0,1912 gr; H_2O = 0,0366;
   Gefunden: C = 63,3%; H = 4,6%;
   Berechnet: C = 63,5%; H = 4,6%.

1-Phenyl- 3,5 Dimethyl-4-o-Nitranilin-azo-pyrazol.



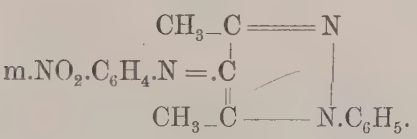
5 gr o-Nitranilin-azo-acetylaceton werden in Eisessig möglichst konzentriert gelöst, 2,2 gr Phenylhydrazin hinzugegeben und 3 Stunden zu lebhaftem Sieden erhitzt. Tröpfelt man dann zu einer Probe Wasser bis zur beginnenden Krystallisation, so fällt wiederum Bishydrazon vom Sp. 127° aus. Lässt man aber ein paar Tage stehen, so krystallisiert in derben

gelbbraunen Blättchen ein Körper vom Sp. 120° aus. Es wird sich deshalb empfehlen, mindestens 6 Stunden am Rückflusskühler zu erhitzen.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Angew. Substanz: 0,1175 gr;
N = 22,9 gr; Barom. 739 mm; Temp. 20°;
Gefunden: N = 21,7%;
Berechnet: N = 21,8%.

1 Phenyl- 3,5 Dimethyl-4-m-Nitranilin-azo-pyrazol.



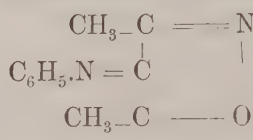
Das 1 Phenyl- 3,5 Dimethyl-4-m-Nitranilin-azo-pyrazol wurde dargestellt wie die Isomeren, nur wurde diesmal 6 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt krystallisierte auch diesmal bald in gelbbraunen derben Nadeln vom Sp. 117° aus, die gleich analysenrein waren.

Die Analyse ergab folgende Werte:

1. Angew. Substanz: 0,1647 gr;
   N = 32,1 ccm; Barom. 737 mm; Temp. 16°;
   Gefunden: N = 22,0%;
   Berechnet: N = 21,8%.

2. Angew. Substanz: 0,1942 gr;
   CO_2 = 0,4514 gr; H_2O = 0,0833 gr;
   Gefunden: C = 63,4%; H = 4,7%;
   Berechnet: C = 63,5%; H = 4,6%.

2,4-Dimethyl-3-anilin-azo-isoxazol.

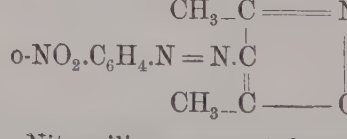


Kondensiert man Anilin-azo-acetylaceton oder Nitranilin-azo-acetylaceton mit Hydroxylaminchlorhydrat, so entstehen Isoxazole. Es ist jedoch bei diesen Kondensationen stets darauf zu achten, dass ein ziemlicher Überschuss von Hydroxylaminchlorhydrat vorhanden ist, da sonst niemals reine Reaktionsprodukte zu erhalten sind.

5 gr Anilin-azo-acetylaceton werden in Alkohol gelöst, mit einer kalt gesättigten Lösung von 2 gr Hydroxylaminchlorhydrat in Wasser in der Wärme versetzt und einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Tröpfelt man nun vorsichtig Wasser zu und lässt stehn, so krystallisieren, innerhalb von 2 Tagen etwa, langsam gelbe, verfilzte Nadeln vom Sp. 41° aus. Die Analyse ergab folgende Werte:

1. Angew. Substanz: 0,1290 gr;
   N = 24,0 ccm; Barom. 741 mm; Temp. 16°;
   Gefunden: N = 21,1%;
   Berechnet: N = 20,9%.
2. Angew. Substanz: 0,1187 gr;
   CO_2 = 0,2824 gr; H_2O = 0,0640 gr;
   Gefunden: C = 65,6%; H = 5,9%;
   Berechnet: C = 65,7%; H = 5,5%.

2,4-Dimethyl-3-o-Nitranilin-azo-isoxazol.



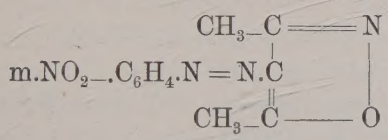
5 gr o-Nitranilin-azo-acetylaceton werden mög-

lichst konzentriert in Eisessig gelöst und eine kalt gesättigte Lösung von 2 gr (besser nimmt man 3 gr) Hydroxylaminchlorhydrat in Wasser in Portionen hinzugegeben. Man wartet mit der Zugabe, bis der momentan entstandene Niederschlag wieder gelöst ist. Die Lösung wird dunkelrot. Nach achtstündigem Stehen auf dem Wasserbad ist die Reaktion beendet. Die sich ausscheidenden braungelben Krystalle zeigen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Sp. 140°.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Angew. Substanz: 0,1906 gr;
$CO_2 = 0{,}3767$ gr; $H_2O = 0{,}0752$ gr;
Gefunden: C = 53,4%; H = 4,3%;
Berechnet: C = 53,6%; H = 4,1%.

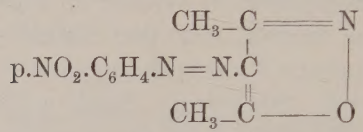
2,4 Dimethyl-3-m-Nitranilin-azo-isoxazol.



5 gr m-Nitranilin-azo-acetylaceton werden wie bei den Isomeren mit 3 gr Hydroxylaminchlorhydrat versetzt und 6 Stunden auf dem Wasserbad stehen gelassen. Lässt man dann noch über Nacht in der Kälte stehen, so krystallisieren gelbe Nadeln vom Sp. 154°—155° aus. Die Analyse ergab folgende Werte:

1. Angew. Substanz: 0,1455 gr;
   N = 30,2 ccm; Barom. 726 mm; Temp. = 20°;
   Gefunden: N = 22,6%;
   Berechnet: N = 22,7%
2. Angew. Substanz: 0,1969 gr;
   $CO_2 = 0{,}3866$ gr; $H_2O = 0{,}0774$ gr;
   Gefunden: C = 53,5%; H = 4,3%;
   Berechnet: C = 53,6%; H = 4,1%.

2,4 Dimethyl-3-p-Nitranilin-azo-isoxazol.

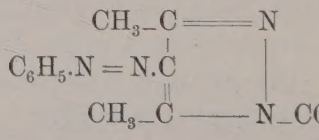


$3^1/_2$ gr p-Nitranilin-azo-acetylaceton werden wie bei den Isomeren mit 2 gr Hydroxylaminchlorhydrat versetzt und 6 Stunden auf dem Wasserbad stehen gelassen. Auch bei dieser Reaktion ist darauf zu sehen, dass ein ziemlicher Überschuss von Hydroxylaminchlorhydrat vorhanden ist — eventuell wiederhole man den Hydroxylaminchlorhydratzusatz — da sonst 2 Körper entstehen, deren Trennung nicht gelungen ist. Lässt man längere Zeit stehen, so krystallisieren unter obigen Bedingungen breite, braune Blätter aus vom Sp. 156°—157°.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Angew. Substanz: 0,1063 gr;
N = 22,6 ccm; Barom. 727 mm; Temp. = 18°.
Gefunden: N = 22,6%;
Berechnet: N = 22,7%.

1 Carbamido-3,5 Dimethyl-4 Anilin-azo-pyrazol.

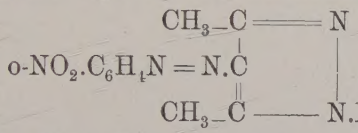


5 gr Anilin-azo-acetylaceton werden in absolutem Alkohol möglichst konzentriert gelöst und zu der heissen Lösung eine warm gesättigte Semikarbazidchlorhydratlösung in Wasser gegeben. Man lässt langsam erkalten. Dabei scheiden sich eigelbe verfilzte Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den konstanten Sp. 177° zeigen.

Die Analyse ergab folgende Werte:

1. Angew. Substanz: 0,1463 gr;
   $CO_2 = 0{,}3182$ gr; $H_2O = 0{,}0625$ gr;
   Gefunden: C = 59,3%; H = 4,8%;
   Berechnet: C = 59,3%; H = 5,3%.
2. Angew. Substanz: 0,1819 gr;
   $CO_2 = 0{,}3972$; $H_2O = 0{,}0847$ gr;
   Gefunden: C = 59,5%; H = 5,2%;
   Berechnet: C = 59,3%; H = 5,3%.

3,5 Dimethyl-4 o-Nitranilin-azo-pyrazol.



7,5 gr o-Nitranilin-azo-acetylaceton werden in Eisessig heiss gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 2,25 gr Semikarbazidchlorhydrat versetzt. Nach sechsstündigem Stehen auf dem Wasserbad scheiden sich braune Nadeln aus, die, dem Sp. 180° nach zu urteilen, wohl unverändertes Ausgangsmaterial sein dürften. Das Filtrat wird in der Wärme mit Wasser bis zur beginnenden Krystallisation versetzt. Ein gelbbrauner Niederschlag scheidet sich in zum Teil aneinandersitzenden Krystallbüscheln aus. Aus Alkohol umkrystallisiert erscheinen verfilzte Nadeln vom Sp. 154°—155°.

Die Analyse ergab folgende Werte:

1. Angew. Substanz: 0,081 gr;
   $CO_2 = 0{,}1617$ gr; $H_2O = 0{,}0347$ gr;
   Gefunden: C = 54,3%; H = 4,7%;
   Berechnet: C = 53,9%; H = 4,5%.
2. Angew. Substanz: 0,1092 gr;
   N = 38,3 ccm; Barom. 718 ccm; Temp. = 15°;
   Gefunden: N = 28,6%;
   Berechnet: N = 28,6%.

Als Einwirkungsprodukte von Semikarbazid auf p-Nitranilin-azo-acetylaceton und m-Nitranilin-azo-acetylaceton wurden schön krystallisierende Körper vom Sp. 238° und 233° gewonnen, die in allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind. Sie krystallisieren deshalb auch gleich nach Beginn der Reaktion aus. Sie sind schwer verbrennlich, zersetzen sich beim Schmelzen, wahrscheinlich unter Bildung stickstoffhaltiger Kohle. Ihre Zusammensetzung konnte jedoch nicht ermittelt werden, da die Analysen wohl untereinander, aber nicht auf eine der theoretischen Möglichkeiten stimmen. Die genauere Untersuchung über den Reaktionsmechanismus wurde in diesem Falle, weil unwesentlich für die vorliegende Arbeit, unterlassen. Es ist wohl anzunehmen, dass Ringschliessung unter Pyrazolbildung auch in diesem Falle eingetreten ist; denn die Körper lösen sich in conc. Schwefelsäure und fallen durch Wasserzusatz wieder aus.

Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi in Bonn.